

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25277

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C07C317/22	7419-4H	C07C317/22
315/00	7419-4H	315/00
315/06	7419-4H	315/06

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-183108

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 7 月12日

(71) 出願人 391010895
小西化学工業株式会社
和歌山県和歌山市小雑賀 3 丁目 4 番77号

(72) 発明者 尾形 栄治
和歌山県和歌山市和歌川町10番 3 号

(72) 発明者 柳瀬 典男
和歌山県和歌山市栄谷27- 9

(72) 発明者 名手 伸之
大阪府阪南市和泉鳥取649- 1

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外 4 名)

(54) 【発明の名称】 ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高純度の 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとを工業的に有利に併産することのできる方法を提供する。

【解決手段】 スルホン化剤とフェノールとを脱水反応させてジヒドロキシジフェニルスルホンを製造するに当たり、スルホン化剤 1 モルに対してフェノール 2. 0 ~ 4. 0 モルを、ジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量の 2. 0 ~ 6. 5 倍重量の o-ジクロロベンゼン溶媒中で反応させ、反応終了時に、反応液中の未反応フェノールと o-ジクロロベンゼンとの合計量に対する未反応フェノールの割合を 2 ~ 20 重量% とするとともに、未反応フェノールと o-ジクロロベンゼンとの合計量をジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量の 2. 0 ~ 7. 0 倍重量とし、この反応液から 80 ~ 160℃ で 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを析出させて分離し、次いで濾液から 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルホン化剤とフェノールとを脱水反応させてジヒドロキシジフェニルスルホンを製造するに当たり、スルホン化剤1モルに対してフェノール2.0～4.0モルを、ジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量の2.0～6.5倍重量のo-ジクロロベンゼン溶媒中で反応させ、反応終了時に、反応液中の未反応フェノールとo-ジクロロベンゼンとの合計量に対する未反応フェノールの割合を2～20重量%とするとともに、未反応フェノールとo-ジクロロベンゼンとの合計量をジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量の2.0～7.0倍重量とし、この反応液から80～160℃で4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを析出させて分離し、次いで濾液から2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離することを特徴とするジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【請求項2】 スルホン化剤1モルに対してフェノール2.1～2.7モルを、ジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量の2.5～4.0倍重量のo-ジクロロベンゼン溶媒中で反応させることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 反応終了時に、反応液中の未反応フェノールとo-ジクロロベンゼンとの合計量に対する未反応フェノールの割合を2～10重量%とするとともに、未反応フェノールとo-ジクロロベンゼンとの合計量をジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量の2.5～4.5倍重量とすることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高純度の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとを併産する方法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下、2,4'体ともいう）は、様々なフェノール系化合物の中でも、感熱紙用顔色剤として極めて有用であり、最近注目されている。例えば、発色物質としてロイコ染料を含有し、顔色物質として2,4'体を主成分として含有する感熱記録材料においては、発色部の可塑剤による劣化や光による劣化が防止でき、低エネルギーによっても十分な濃度で発色するという効果がある。

【0003】この2,4'体の製造方法としては、ホスホン酸やホスフィン酸を触媒として用いてフェノールと硫酸とを脱水反応させる方法が知られている（特開平6-107622号）。

【0004】しかしながら、この方法においては、触媒を用いて反応させて2,4'体の選択率を高めているものの、得られた異性体混合物から2,4'体や4,4'

体（4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン）を単離するためには、さらに複雑な分離・精製工程が必要である（特開平6-107623号）。

【0005】本発明の課題は、触媒を用いることなく、しかも複雑な分離・精製工程を必要とせずに2,4'体と4,4'体とを容易に単離することができ、高純度の2,4'体と4,4'体とを工業的に有利に併産することのできる方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、スルホン化剤とフェノールとを脱水反応させてジヒドロキシジフェニルスルホンを製造するに当たり、スルホン化剤1モルに対してフェノール2.0～4.0モルを、ジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量の2.0～6.5倍重量のo-ジクロロベンゼン溶媒中で反応させ、反応終了時に、反応液中の未反応フェノールとo-ジクロロベンゼンとの合計量に対する未反応フェノールの割合を2～20重量%とするとともに、未反応フェノールとo-ジクロロベンゼンとの合計量をジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量の2.0～7.0倍重量とし、この反応液から80～160℃で4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを析出させて分離し、次いで濾液から2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離することを特徴とするジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法である。

【0007】本発明の製造方法によれば、2,4'体と4,4'体との生成比率を重量比で50:50近くまで高めることができ、しかも2,4'体と4,4'体とを容易に単離することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において用いられるスルホン化剤としては、例えば濃硫酸、無水硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸等が挙げられる。好ましいスルホン化剤は、濃硫酸である。

【0009】スルホン化剤とフェノールとの使用割合は、スルホン化剤1モルに対し、フェノールが2.0～4.0モル、好ましくは2.1～2.7モルである。フェノールの使用割合が、スルホン化剤1モルに対し、2.0モル未満だと4,4'体およびスルホン酸類が増加し、4.0モルを超えると収率が低下し、4,4'体と2,4'体の効率的な分離ができなくなる。

【0010】また、o-ジクロロベンゼンの使用量は、ジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量の2.0～6.5倍重量、好ましくは2.5～4.0倍重量である。o-ジクロロベンゼンの使用量が、ジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量の2.0倍重量未満だと4,4'体と2,4'体の効率的な分離ができなくなり、6.5倍重量を超えると容量が大きくなり、経済性の面からも好ましくない。

【0011】スルホン化剤とフェノールとの使用割合、

および α -ジクロロベンゼンの使用量が上記の範囲内であれば、2, 4' 体と4, 4' 体との生成比率を重量比で50:50近くまで高めることができる。

【0012】反応温度は、特に限定されないが、150~185℃とするのが好ましい。また、反応時間も、特に限定されないが、3~20時間とするのが好ましい。反応系外に水を留去させて、脱水反応を進行させ、加熱しても水が留去しなくなった時点で反応を終了させる。

【0013】反応終了時の反応液は、2, 4' 体、4, 4' 体、トリ体（トリヒドロキシトリフェニルスルホン）
10、スルホン酸類、未反応フェノールおよび α -ジクロロベンゼンの混合液であり、本発明においては、晶析温度における溶解度の違いを利用して、この混合液から2, 4' 体と4, 4' 体を単離する。その際に、反応終了時の反応液中の未反応フェノールと α -ジクロロベンゼンとの合計量に対する未反応フェノールの割合を2~20重量%とするとともに、未反応フェノールと α -ジクロロベンゼンとの合計量をジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量の2.0~7.0倍重量とする。好ましくは、未反応フェノールと α -ジクロロベンゼンとの
20合計量に対する未反応フェノールの割合を2~10重量%とするとともに、未反応フェノールと α -ジクロロベンゼンとの合計量をジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量の2.5~4.5倍重量とする。

【0014】反応終了時の反応液における未反応フェノールと α -ジクロロベンゼンとの合計量に対する未反応フェノールの割合、およびジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量に対する未反応フェノールと α -ジクロロベンゼンとの合計量の割合が上記の範囲内であれば、
302, 4' 体と4, 4' 体を容易に単離することができる。

【0015】すなわち、反応終了後に、反応液を80~160℃に冷却して4, 4' 体を析出させて濾過等により分離し、次いで、濾液から2, 4' 体を単離することができる。濾液から2, 4' 体を単離するには、(1)濾液をさらに冷却して2, 4' 体を析出させて濾過するか、(2)濾液に水と塩基性アルカリ金属化合物を加え、水相に2, 4' 体を溶解させて有機相と分離した後に、水相に酸を加えて2, 4' 体を析出させて濾過するか、
40または、(3)濾液を蒸発乾固させて2, 4' 体を取得することができる。

【0016】

【実施例】

実施例1

フェノール216.4g (2.3モル) および α -ジクロロベンゼン(o-DCB) 975g (ジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量の3.9倍重量)の混合物に攪拌下で98%硫酸100.0g (1.0モル)を滴下した後に昇温した。150℃付近で反応液が沸騰し始め、o-DCBとともに反応生成水が留出し始めた。留
50

出物はコンデンサーで凝縮されてトラップで2相に分離され、下相のo-DCB相は連続的に反応系内に戻された。昇温から約5時間後に、反応系の温度が180℃になり、水の生成が停止して、トラップの水量が38mlで一定化した。この時点で反応液をガスクロマトグラフィーにより分析すると、反応液中の未反応フェノールとo-DCBとの合計量に対する未反応フェノールの割合が4.8重量%であり、未反応フェノールとo-DCBとの合計量がジヒドロキシジフェニルスルホンの理論収量の4.1倍重量であった。

【0017】また、この時点で反応液を高速液体クロマトグラフィーにより分析した結果、反応物の組成は、重量比で2, 4' 体:4, 4' 体:トリ体=47.3:49.3:4.8
9.3:3.4であった。
(A) 49.3 99.3
(B) 47.3 94.8
(C) 4.8 0.9

【0018】次いで、反応液を120℃まで冷却し、同温度にて30分攪拌した後に、析出した結晶を濾別してウェットケーキ(A) 122.0gを得た。さらに、濾液を25℃まで冷却した後に、析出した結晶を濾別してウェットケーキ(B) 234.8gを得た。ウェットケーキ(A)の高速液体クロマトグラフィーによる分析結果(o-DCBを除く)は、重量比で、2, 4' 体:4, 4' 体:トリ体=4.8:94.3:0.9であり、使用硫酸に対する収率(乾燥品として計算)は42.4%であった。また、ウェットケーキ(B)の高速液体クロマトグラフィーによる分析結果(o-DCBを除く)は、重量比で、2, 4' 体:4, 4' 体:トリ体=85.8:8.6:5.6であり、使用硫酸に対する収率(乾燥品として計算)は46.9%であった。ウェットケーキ(A)および(B)の使用硫酸に対する収率(乾燥品として計算)は89.3%であった。
(A) 8.6
(B) 85.8
(C) 5.6

【0019】実施例2

実施例1と同様にして反応を行った後、反応液を120℃まで冷却し、析出した結晶を濾別してウェットケーキ
(A) 122.0gを得た。この濾液に水350mlと
(A) 49.3 99.3
(B) 47.3 94.8
(C) 4.8 0.9

48%NaOH水溶液78.0gとを加え、50℃で完全に溶解させた後に静置して分液し、下相の有機相を除去した。次いで、水相に65%硫酸70.0gを加え、析出した結晶を25℃で濾別した後、水洗・乾燥して乾燥品(C) 119gを得た。ウェットケーキ(A)の高速液体クロマトグラフィーによる分析結果(o-DCBを除く)は、重量比で、2, 4' 体:4, 4' 体:トリ体=4.8:94.3:0.9であり、使用硫酸に対する収率(乾燥品として計算)は42.4%であった。また、乾燥品(C)の高速液体クロマトグラフィーによる分析結果は、重量比で、2, 4' 体:4, 4' 体:トリ体=86.0:8.5:5.5であり、使用硫酸に対する収率は47.1%であった。ウェットケーキ(A)および乾燥品(C)の使用硫酸に対する収率(乾燥品として計算)は89.5%であった。
(A) 99.3
(B) 91.8
(C) 0.9
(D) 8.5
(E) 86.0
(F) 5.5

【0020】比較例1

フェノール282.3g (3.0モル) およびo-DCB 250g (ジヒドロキシフェニルスルホンの理論収量の1.0倍重量) の混合物に攪拌下で98%硫酸100.0g (1.0モル) を滴下した後に昇温した。150℃付近で反応液が沸騰し始め、o-DCBとともに反応生成水が留出し始めた。留出物はコンデンサーで凝縮されてトラップで2相に分離され、下相のo-DCB相は連続的に反応系内に戻された。昇温から約5時間後に、反応系の温度が180℃になり、水の生成が停止して、トラップの水量が37mlで一定化した。この時点で反応液をガスクロマトグラフィーにより分析すると、反応液中の未反応フェノールとo-DCBとの合計量に対する未反応フェノールの割合が29.3重量%であり、未反応フェノールとo-DCBとの合計量がジヒドロキシフェニルスルホンの理論収量の1.6倍重量であった。

【0021】また、この時点で反応液を高速液体クロマトグラフィーにより分析した結果、反応物の組成は、重量比で2, 4' 体: 4, 4' 体: トリ体=30.9: 68.4: 0.7であった。

【0022】次いで、反応液を120℃まで冷却し、同温度にて30分攪拌した後に、析出した結晶を濾別して

④ 68.4		(A)	(B)
③ 70.9	→	88.1	76.4
① 0.7		11.7	62.2
		2.2	1.4

ウェットケーキ (A) 153.9gを得た。さらに、濾液を25℃まで冷却した後に、析出した結晶を濾別してウェットケーキ (B) 132.7gを得た。ウェットケーキ (A) の高速液体クロマトグラフィーによる分析結果 (o-DCBを除く) は、重量比で、2, 4' 体: 4, 4' 体: トリ体=11.7: 88.1: 0.2であり、使用硫酸に対する収率 (乾燥品として計算) は53.5%であった。また、ウェットケーキ (B) の高速液体クロマトグラフィーによる分析結果 (o-DCBを除く) は、重量比で、2, 4' 体: 4, 4' 体: トリ体=62.2: 36.4: 1.4であり、使用硫酸に対する収率 (乾燥品として計算) は31.8%であった。ウェットケーキ (A) および (B) の使用硫酸に対する収率 (乾燥品として計算) は85.3%であった。

【0023】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、2, 4' 体と4, 4' 体との生成比率を重量比で50: 50近くまで高めることができ、しかも2, 4' 体と4, 4' 体とを容易に単離することができるので、高純度の2, 4' 体と4, 4' 体とを工業的に有利に併産することができる。